

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **11-080771**

(43)Date of publication of application : **26.03.1999**

(51)Int.Cl. C10M159/22
C10M159/24
// C10N 10:04
C10N 20:02
C10N 30:00
C10N 30:04
C10N 30:06
C10N 30:08
C10N 30:10
C10N 40:25

(21)Application number : **09-246719** (71)Applicant : **NIPPON OIL CO LTD**

(22)Date of filing : **11.09.1997** (72)Inventor : **MITSUFUJI KIYOUJI**
KOIZUMI TAKEO

(54) LUBRICATING OIL COMPOSITION FOR DIESEL ENGINE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition excellent in abrasion resistance, cleanness, heat resistance and oxidation stability, and considerably lengthened in service life, by incorporating a lubricating base oil with a combination of alkaline earth metal-based cleaning agents each having specific total base number in specified proportions.

SOLUTION: This composition is obtained by incorporating a lubricating base oil 5-40 mm²/s in dynamic viscosity at 100° C with (A) 0.1-2.5 wt.%, in terms of alkaline earth metal concentration, of an alkaline earth metal salicylate 60-220 mgKOH/g in total base number determined by the perchloric acid method (hereafter, abbreviated as total base number) and (B) 0.01-1 wt.%, in terms of alkaline earth metal concentration, of (1) an alkaline earth metal salicylate >220 mgKOH/g but ≤400 mgKOH/g in total base number and/or (2) an alkaline earth metal sulfonate 20-200 mgKOH/g in total base number. Furthermore, incorporation of an alkaline earth metal phenate 100-450 mgKOH/g in total base number in this composition improves, in particular, seizing-proof performance of this composition, therefore being favorable.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-80771

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月28日

(51) Int. Cl.⁶

識別記号

F I

C 1 0 M 159/22

C 1 0 M 159/22

159/24

159/24

// C 1 0 N 10: 04

20: 02

30: 00

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-246719

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月11日

(71) 出願人 000004444

日本石油株式会社

東京都港区西新橋1丁目3番12号

(72) 発明者 三藤 孝士

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石油株式会社中央技術研究所内

(72) 発明者 小泉 武男

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石油株式会社中央技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 秋元 輝雄

(54) 【発明の名称】 ディーゼルエンジン用潤滑油組成物

(57) 【要約】

【課題】 高負荷で、長時間連続運転されるディーゼルエンジンを、安定した状態で稼働させ得るような、耐摩耗性、耐熱性および清浄性に優れたディーゼルエンジン用潤滑油組成物を提供する。

【解決手段】 特定の動粘度を有する潤滑油基油に、組成物全量基準で、(1) 特定の全塩基価(過塩素酸法による)を有するアルカリ土類金属サリシレート(特定量、ならびに(2) (a) 特定の全塩基価(過塩素酸法による)を有するアルカリ土類金属サリシレートおよび/または(b) 特定の全塩基価(過塩素酸法による)を有するアルカリ土類金属スルホネートを特定量含有した潤滑油組成物を用いる。

(2)

特開平11-80771

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 100℃における動粘度が5～40mm²/sである潤滑油基油に、組成物全量基準で、(1)過塩素酸法による全塩基価が60～220mg KOH/gであるアルカリ土類金属サリシレートとアルカリ土類金属濃度換算で0.1～2.5質量%ならびに(2)

(a)過塩素酸法による全塩基価が220mg KOH/gを超え、400mg KOH/g以下であるアルカリ土類金属サリシレートおよび/または(b)過塩素酸法による全塩基価が20～200mg KOH/gであるアルカリ土類金属スルホネートをアルカリ土類金属濃度換算で0.01～1質量%含有してなるディーゼルエンジン用潤滑油組成物。

【請求項2】 さらに(3)過塩素酸法による全塩基価が100～450mg KOH/gであるアルカリ土類金属フェネートをアルカリ土類金属濃度換算で0.05～2質量%含有してなる請求項1に記載のディーゼルエンジン用潤滑油組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はディーゼルエンジン用潤滑油組成物に関し、特に、陸上用ディーゼルエンジンおよび船舶用ディーゼルエンジンに使用して有用な潤滑油組成物に関する。本発明は、耐摩耗性、清浄性、耐熱性および酸化安定性に優れ、特に耐摩耗性が大幅に改善されたことにより、潤滑油の寿命が延長されたディーゼルエンジン用潤滑油組成物を提供することができる。

【0002】

【従来の技術】ディーゼルエンジンはガソリンエンジンに比べて燃焼圧力が高いため燃焼室内が高温となり、潤滑油にとって厳しい環境になる。またディーゼルエンジンはガソリンエンジンと燃焼過程が異なるため不完全燃焼が起こり易く、煤や燃焼残渣の発生が多い。このため、ディーゼルエンジン油には、煤、燃焼残渣、潤滑油の劣化物などの固形物が混入することは避けられない。ディーゼルエンジン油に不溶性な固形物が混入すると、潤滑上のトラブルが発生するおそれがある。例えば、これらの不溶分はピストン周りや高温の摺動部に堆積したり、潤滑油の粘度を増加させ、摩耗や動力損失が増大するといった問題を引き起こし、また、オイルフィルターの目詰まり速度を早めるなど、潤滑上のトラブルが発生するおそれがある。このため、これらの問題を潤滑油の処方により解決することが望まれていた。

【0003】このような固形物に対する従来の対策としては、(1)潤滑油に混入した煤等の不溶性な固形物を清浄分散剤によって潤滑油中に微細且つ均一に分散させる方法や、この考えとは全く正反対の考え方に基づいた方法、すなわち、(2)不溶性な固形物を沈降や堆積が起こらない程度に凝集させて粗大化し、フィルターで捕捉・除去する方法が提案されてきた。

【0004】しかしながら、これら従来の方法は、煤等燃焼残渣物の粒径、分散性を重視した潤滑油を使用しているため、潤滑油の酸化安定性、耐熱性、清浄性等の性能が充分でなく、十分に満足できる結果が得られるものではなかった。特に近年の高効率化の進んだ各種ディーゼル機関ではこれらの問題の解決が大きな技術的な課題の一つになっていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、これら従来の潤滑油の欠点を除き、耐摩耗性、清浄性、耐熱性、酸化安定性に優れ、潤滑油の寿命を大幅に延長し、経済的利益を最大限に享受できるディーゼルエンジン油を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、特定の構成を有する潤滑油組成物が、優れた耐摩耗性、清浄性、耐熱性および酸化安定性を有し、とくに、耐摩耗性はその性能が長期間持続することを見だし、本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち、本発明の請求項1の発明は、100℃における動粘度が5～40mm²/sである潤滑油基油に、組成物全量基準で、(1)過塩素酸法による全塩基価が60～220mg KOH/gであるアルカリ土類金属サリシレートをアルカリ土類金属濃度換算で0.1～2.5質量%ならびに(2)(a)過塩素酸法による全塩基価が220mg KOH/gを超え、400mg KOH/g以下であるアルカリ土類金属サリシレートおよび/または(b)過塩素酸法による全塩基価が20～200mg KOH/gであるアルカリ土類金属スルホネートをアルカリ土類金属濃度換算で0.01～1質量%含有してなるディーゼルエンジン用潤滑油組成物を提供するのである。本発明の請求項2の発明は、請求項1に記載のディーゼルエンジン用潤滑油組成物において、さらに(3)過塩素酸法による全塩基価が100～450mg KOH/gであるアルカリ土類金属フェネートをアルカリ土類金属濃度換算で0.05～2質量%含有してなるディーゼルエンジン用潤滑油組成物である。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明の内容を詳細に説明する。本発明で使用する基油は、100℃における動粘度が5mm²/s以上、好ましくは10mm²/s以上であり、かつ40mm²/s以下、好ましくは35mm²/s以下である。基油の100℃における動粘度が5mm²/s未満である場合は清浄性および耐熱性等が劣るため好ましくなく、また基油の100℃における動粘度が40mm²/sを超える場合には酸化安定性および耐熱性が劣るため好ましくない。

【0009】本発明で使用する基油の粘度指数は特に制限されるものではないが、80以上、好ましくは90以

(3)

特開平11-80771

3

上であることが望ましい。本発明で使用する潤滑油基油は、特に限定されるものではなく、通常潤滑油の基油として使用されているものであれば鉱油系、合成系を問わず使用できる。

【0010】鉱油系潤滑油基油としては、例えば、原油を常圧蒸留および減圧蒸留して得られた潤滑油留分を、溶剤脱れき、溶剤抽出、水素化分解、溶剤脱ろう、接触脱ろう、水素化精製、硫酸洗浄、白土処理等の精製処理などを適宜組み合わせることで精製したパラフィン系、ナフテン系などの油が使用できる。

【0011】また、合成系潤滑油基油としては、例えば、ポリ α -オレフィン（ポリブテン、1-オクテンオリゴマー、1-デセンオリゴマーなど）またはその水素化物、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン、ジエステル（ジトリデシルグルタレート、ジ-2-エチルヘキシルアジペート、ジ-3-エチルヘキシルアジペート、ジイソデシルアジペート、ジトリデシルアジペート、ジ-2-エチルヘキシルセバケートなど）、ポリエステル（トリメリット酸エステル、ピロメリット酸エステルなど）、ポリオールエステル（トリメチロールプロパンカプリレート、トリメチロールプロパンベラルゴネート、ペンタエリスリトール-2-エチルヘキサノエート、ペンタエリスリトールベラルゴネートなど）、ポリオキシアリレングリコール、ジアルキルジフェニルエーテル、ポリフェニルエーテルなどが使用できる。なお、これらの基油は単独でも、2種以上任意の割合で組み合わせて使用してもよい。

【0012】本発明でいう過塩素酸法による全塩基価が60~220mg KOH/gであるアルカリ土類金属サリシレート（以下、成分（1）という。）は過塩素酸法による全塩基価が60mg KOH/g以上、好ましくは140mg KOH/g以上であり、かつ220mg KOH/g以下、好ましくは200mg KOH/g以下、さらに好ましくは190mg KOH/g以下であることが肝要である。成分（1）の全塩基価が60mg KOH/g未満である場合は成分（1）の所要添加量が多くなるため、中和反応で生成する多量の石けん基成分により酸化安定性が低下するため好ましくない。また全塩基価が220mg KOH/gを超える場合は耐熱性および酸化安定性が低下するため好ましくない。

*40

アルカリ土類金属サリシレートの全塩比 =

〔アルカリ土類金属サリシレート添加剤中のアルカリ土類金属含量（g）〕×2

〔アルカリ土類金属サリシレート添加剤中のサリチル酸含量〕（mol）×〔アルカリ土類金属の原子量（g/mol）〕

……式（1）

【0017】成分（1）でいうアルカリ土類金属としてはカルシウム、マグネシウムおよびバリウムが挙げられるが、これらの中でも特にカルシウムおよびマグネシウ

50

*【0013】なお、本発明でいう過塩素酸法による全塩基価とはJIS K 2501（1996）の「石油製品及び潤滑油—中和価試験方法」に規定する方法に準拠して測定される値を意味する。

【0014】成分（1）の金属比は任意であるが、通常、1以上、好ましくは2以上であり、かつ3.5以下、好ましくは3.3以下、さらに好ましくは3.2以下であることが望ましい。成分（1）の金属比を1以上とすることにより、所要添加剤中の石けん基成分量を抑えることができることにより中和反応で生成する石けん基成分による酸化安定性低下を防ぐことができ、また金属比を3.5以下とすることにより、良好な耐熱性および酸化安定性を得ることができるため、それぞれ望ましい。

【0015】なお、本発明でいうアルカリ土類金属サリシレートの金属比とは、下記の式（1）で表される数である。ここでいうアルカリ土類金属サリシレート添加剤中のアルカリ土類金属含量（g）は石油学会規格JIP-5S-38-92の元素分析法に準拠して定量化し、算出する。また、アルカリ土類金属サリシレート添加剤中のサリチル酸含量（mol）は次の方法により算出する。まず、アルカリ土類金属サリシレート添加剤1gに6規定の塩酸5mLを加え、70~80℃で30分間加熱する。この溶液をベンゼン20mLで抽出し、抽出液中のサリチル酸含量（mol）を高速液体クロマトグラフィーで定量化し、試料中のサリチル酸含量（mol）を算出する。高速液体クロマトグラフィーの標準物質としては、アルカリ土類金属サリシレート添加剤中に含まれるサリチル酸塩と同じ置換基を有するサリチル酸を用いる。高速液体クロマトグラフィーの測定条件は以下の通りである。

カラム：UNSK-Q 100-10（逆相系）、4.6×250mm

移動相：ヘキサン/クロロホルム/トリフルオロ酢酸50：50：1混合溶媒

流速：1mL/min

検出器：UV（波長254nm）

【0016】

【数1】

ムが好ましい。成分（1）の具体例としては、いわゆる塩基性サリシレート、炭酸塩過塩基性（超塩基性）サリシレートおよびホウ酸塩過塩基性（超塩基性）サリシレ

(4)

特開平11-80771

5

ートが挙げられる。また、成分(1)の製法も特に制限されるものではなく、具体的には例えば、炭素数12～30、好ましくは14～18のアルキル基を1～2個有するアルキルサリチル酸を、元素イオウの存在下または不存在下で、アルカリ土類金属塩基(アルカリ土類金属の酸化物や水酸化物など)と反応させることにより得られる、いわゆる中性(正塩)アルカリ土類金属サリシレートと、過剰のアルカリ土類金属の塩や塩基を水の存在下で加熱することにより得られる、いわゆる塩基性アルカリ土類金属サリシレート；炭酸ガスの存在下で中性アルカリ土類金属サリシレートをアルカリ土類金属の塩基と反応させることにより得られる、いわゆる炭酸塩過塩基性(超塩基性)アルカリ土類金属サリシレート；中性アルカリ土類金属サリシレートをアルカリ土類金属の塩基ならびにホウ酸または無水ホウ酸などのホウ酸化合物と反応させたり、または炭酸塩過塩基性(超塩基性)アルカリ土類金属サリシレートとホウ酸または無水ホウ酸などのホウ酸化合物を反応させることによって製造される、いわゆるホウ酸塩過塩基性(超塩基性)サリシレート；およびこれらの混合物などが挙げられる。

【0018】炭酸塩過塩基性(超塩基性)サリシレートはアルキルサリチル酸のアルカリ土類金属中性塩がアルカリ土類金属炭酸塩によって過塩基化されたものであり、油中に存在するときは、アルカリ土類金属炭酸塩がアルキルサリチル酸のアルカリ土類金属塩によって油中に分散された分散体構造を有する。また中性アルカリ土類金属サリシレートを原料とするホウ酸塩過塩基性(超塩基性)サリシレートはアルキルサリチル酸のアルカリ土類金属中性塩がアルカリ土類金属ホウ酸塩によって過塩基化されたものであり、油中に存在するときは、アルカリ土類金属のホウ酸塩がアルキルサリチル酸アルカリ土類金属塩によって油中に分散された分散体構造を有する。また炭酸塩過塩基性(超塩基性)アルカリ土類金属サリシレートを原料とするホウ酸塩過塩基性(超塩基性)サリシレートはアルキルサリチル酸のアルカリ土類金属中性塩がアルカリ土類金属炭酸塩およびアルカリ土類金属ホウ酸塩によって過塩基化されたものであり、油中に存在するときは、アルカリ土類金属炭酸塩およびアルカリ土類金属ホウ酸塩の混合体がアルキルサリチル酸のアルカリ土類金属塩によって油中に分散された分散体構造を有する。

【0019】アルキルサリチル酸のアルキル基の具体例としては、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、ドコシル基、トリコシル基、テトラコシル基、ペンタコシル基、ヘキサコシル基、ヘプタコシル基、オクタコシル基、ノナコシル基およびトリアコンチル基が挙げられ、これらの中でもテトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基およびオ

6

クタデシル基が好ましい。

【0020】本発明のディーゼルエンジン用潤滑油組成物における成分(1)の含有量は、潤滑油組成物全量を基準として、アルカリ土類金属濃度換算で0.1質量%以上、好ましくは0.15質量%以上であり、かつ2.5質量%以下、好ましくは2質量%以下である。成分(1)の含有量が潤滑油組成物全量を基準として、アルカリ土類金属濃度換算で0.1質量%未満である場合は酸化安定性が劣るため好ましくなく、また成分(1)の含有量が潤滑油組成物全量を基準として、アルカリ土類金属濃度換算で2.5質量%を超える場合は耐熱性及び耐摩耗性が劣るため好ましくない。

【0021】本発明でいう成分(2)とは、(a)過塩素酸法による全塩基価が220mg KOH/gを超え、400mg KOH/g以下であるアルカリ土類金属サリシレートおよび/または(b)過塩素酸法による全塩基価が20～200mg KOH/gであるアルカリ土類金属スルホネートである。

【0022】本発明でいう過塩素酸法による全塩基価が220mg KOH/gを超え、400mg KOH/g以下であるアルカリ土類金属サリシレート(以下、成分(2)(a)という。)は過塩素酸法による全塩基価が220mg KOH/g以上、好ましくは230mg KOH/g以上であり、かつ400mg KOH/g以下、好ましくは350mg KOH/g以下であることが肝要である。成分(2)(a)の全塩基価が220mg KOH/g以下である場合は十分な耐摩耗性を得ることができないため好ましくなく、また全塩基価が400mg KOH/gを超える場合は耐熱性及び酸化安定性が低下するため好ましくない。

【0023】成分(2)(a)の金属比は3.5を超え、好ましくは3.7以上であり、かつ1.5以下、好ましくは1.0以下であることが望ましい。成分(2)(a)の金属比を3.5以上とすることにより、充分な耐摩耗性を得ることができ、また金属比を1.5以下とすることにより、良好な耐熱性及び酸化安定性を得ることができるため、それぞれ好ましい。

【0024】成分(2)(a)としては成分(1)の説明の項で記載したアルカリ土類金属サリシレートのうち、炭酸塩過塩基性(超塩基性)サリシレートおよびホウ酸塩過塩基性(超塩基性)サリシレートを使用することができる。

【0025】本発明でいうアルカリ土類金属スルホネート(以下、成分(2)(b)という。)は過塩素酸法による全塩基価が20mg KOH/g以上、好ましくは80mg KOH/g以上であり、かつ200mg KOH/g以下、好ましくは170mg KOH/g以下であることが肝要である。成分(2)(b)の全塩基価が20mg KOH/g未満である場合は所要添加量が多くなり、酸化安定性及び耐摩耗性が低下するため好ましくな

(5)

特開平11-80771

7

8

く、また全塩基価が 200mg KOH/g を超える場合は酸化安定性が低下し、また他の添加剤との相互作用により沈殿を生成するおそれがあるため好ましくない。

【0026】成分(2)(b)でいうアルカリ土類金属としてはカルシウム、マグネシウムおよびバリウムが挙げられるが、これらの中でも特にカルシウムおよびマグネシウムが好ましい。成分(2)(b)の具体例としては、いわゆる塩基性スルホネート、炭酸塩過塩基性(超塩基性)スルホネートおよびホウ酸塩過塩基性(超塩基性)スルホネートが挙げられる。また、成分(2)

(b)の製法も特に制限されるものではなく、具体的には例えば、中性(正塩)アルカリ土類金属スルホネートと、過剰のアルカリ土類金属の塩や塩基を水の存在下で加熱することにより得られる、いわゆる塩基性アルカリ土類金属スルホネート；炭酸ガスの存在下で中性アルカリ土類金属スルホネートをアルカリ土類金属の塩基と反応させることにより得られる、いわゆる炭酸塩過塩基性(超塩基性)アルカリ土類金属スルホネート；中性アルカリ土類金属スルホネートをアルカリ土類金属の塩基ならびにホウ酸または無水ホウ酸などのホウ酸化合物と反応させたり、または炭酸塩過塩基性(超塩基性)アルカリ土類金属スルホネートとホウ酸または無水ホウ酸などのホウ酸化合物を反応させることによって製造される、いわゆるホウ酸塩過塩基性(超塩基性)スルホネート；およびこれらの混合物などが挙げられる。

【0027】ここでいう中性(正塩)アルカリ土類金属スルホネートは、例えば分子重 $300\sim1500$ 、好ましくは $400\sim700$ のアルキル芳香族を、発煙硫酸や無水硫酸によりスルホン化し、アルキル芳香族スルホン酸とした後、アルカリ土類金属塩に変換することによって得られる。アルキル芳香族スルホン酸を中性(正塩)アルカリ土類金属スルホネートに変換する方法としては、直接金属塩に変換する方法や、一度ナトリウム塩に変換してから目的のアルカリ土類金属化合物と反応させる複分解法がある。アルキル芳香族スルホン酸としては、具体的にはいわゆる石油スルホン酸や合成スルホン酸などが挙げられる。

【0028】ここでいう石油スルホン酸としては、一般に鉱油の潤滑油留分のアルキル芳香族をスルホン化したものやホワイトオイル製造時に副生する、いわゆるマホガニー酸などが用いられる。

【0029】また合成スルホン酸としては、例えば洗剤の原料となるアルキルベンゼン製造プラントから副生したり、ポリオレフィンベンゼンにアルキル化することにより得られる、直鎖状や分枝状のアルキル基を有するアルキルベンゼンをスルホン化したもの、あるいはジニルナフタレンなどのアルキルナフタレンをスルホン化したものなどが用いられる。

【0030】炭酸塩過塩基性(超塩基性)スルホネートはスルホン酸のアルカリ土類金属中性塩がアルカリ土類

金属炭酸塩によって過塩基化されたものであり、油中に存在するときは、アルカリ土類金属炭酸塩がスルホン酸のアルカリ土類金属塩によって油中に分散された分散体構造を有する。また中性アルカリ土類金属スルホネートを原料とするホウ酸塩過塩基性(超塩基性)スルホネートはスルホン酸のアルカリ土類金属中性塩がアルカリ土類金属ホウ酸塩によって過塩基化されたものであり、油中に存在するときは、アルカリ土類金属ホウ酸塩がスルホン酸のアルカリ土類金属塩によって油中に分散された分散体構造を有する。また炭酸塩過塩基性(超塩基性)アルカリ土類金属スルホネートを原料とするホウ酸塩過塩基性(超塩基性)スルホネートはスルホン酸のアルカリ土類金属中性塩がアルカリ土類金属炭酸塩およびアルカリ土類金属ホウ酸塩によって過塩基化されたものであり、油中に存在するときは、アルカリ土類金属炭酸塩およびアルカリ土類金属ホウ酸塩の混合体がスルホン酸のアルカリ土類金属によって油中に分散された分散体構造を有する。

【0031】本発明のディーゼルエンジン用潤滑油組成物における成分(2)の含有量は、潤滑油組成物全量を基準として、アルカリ土類金属濃度換算で 0.01 質量%以上、好ましくは 0.02 質量%以上であり、かつ 1 質量%以下、好ましくは 0.8 質量%以下である。成分(2)の含有量が潤滑油組成物全量を基準として、アルカリ土類金属濃度換算で 0.01 質量%未満である場合は清浄性および耐磨耗性が劣るため好ましくなく、また成分(2)の含有量が潤滑油組成物全量を基準として、アルカリ土類金属濃度換算で 1 質量%を超える場合は耐熱性および酸化安定性が劣るため好ましくない。

【0032】本発明のディーゼルエンジン用潤滑油組成物は成分(1)ならびに成分(2)のみでも充分な耐磨耗性、清浄性、耐熱性および酸化安定性を有するが、さらに特定の全塩基価を有するアルカリ土類金属フェネートを特定量添加することにより、さらに高温清浄性、耐磨耗性および焼き付き防止性能、特に焼き付き防止性能を向上することができる。

【0033】本発明でいうアルカリ土類金属フェネート(以下、成分(3)という。)は過塩素酸法による全塩基価が 100mg KOH/g 以上、好ましくは 200mg KOH/g 以上であり、かつ 450mg KOH/g 以下、好ましくは 350mg KOH/g 以下であることが肝要である。全塩基価が 100mg KOH/g 未満である場合は所要添加量が多くなるため、中和反応で生成するフェネートの石けん基成分であるアルキルフェノール類が潤滑油中に多量に含まれることになり、酸化安定性が低下するため好ましくなく、また全塩基価が 450mg KOH/g を超える場合はフェネート自体の酸化安定性が劣り、また、加水分解安定性が悪く、スラッジを生成し易くなるため好ましくない。

【0034】アルカリ土類金属としてはカルシウム、マ

(6)

特開平11-80771

9

10

グネシウムおよびバリウムが挙げられるがこれらの中でも特にカルシウムおよびマグネシウムが好ましい。成分(3)の具体例としては、いわゆる塩基性フェネート、炭酸塩過塩基性(超塩基性)フェネートおよびホウ酸塩過塩基性(超塩基性)フェネートが挙げられる。

【0035】また、成分(3)の製法も特に制限されるものではなく、具体的には例えば、炭素数6~50、好ましくは12~40の直鎖または分枝アルキル基を1~2個有するアルキルフェノールまたはアルキルフェノールとホルムアルデヒドのマンニッヒ反応生成物を、元素イオウの存在下または不存在下で、アルカリ土類金属塩基(アルカリ土類金属の酸化物や水酸化物など)と反応させることにより得られる。いわゆる中性(正塩)アルカリ土類金属フェネートと、過剰のアルカリ土類金属の塩や塩基を水の存在下で加熱することにより得られる、いわゆる塩基性アルカリ土類金属塩基性フェネート；炭酸ガスの存在下で中性アルカリ土類金属フェネートをアルカリ土類金属の塩基と反応させることにより得られる、いわゆる炭酸塩過塩基性(超塩基性)アルカリ土類金属フェネート；中性アルカリ土類金属フェネートをアルカリ土類金属の塩基ならびにホウ酸または無水ホウ酸などのホウ酸化合物と反応させたり、または炭酸塩過塩基性(超塩基性)アルカリ土類金属フェネートとホウ酸または無水ホウ酸などのホウ酸化合物を反応させることにより製造される、いわゆるホウ酸塩過塩基性(超塩基性)フェネート；およびこれらの混合物などが挙げられる。

【0036】炭酸塩過塩基性(超塩基性)フェネートはアルキルフェノールのアルカリ土類金属中性塩がアルカリ土類金属炭酸塩によって過塩基化されたものであり、油中に存在するときは、アルカリ土類金属炭酸塩がアルキルフェノールのアルカリ土類金属塩によって油中に分散された分散体構造を有する。また中性アルカリ土類金属フェネートを原料とするホウ酸塩過塩基性(超塩基性)フェネートはアルキルフェノールのアルカリ土類金属中性塩がアルカリ土類金属ホウ酸塩によって過塩基化されたものであり、油中に存在するときは、アルカリ土類金属ホウ酸塩がアルキルフェノールのアルカリ土類金属塩によって油中に分散された分散体構造を有する。また炭酸塩過塩基性(超塩基性)アルカリ土類金属フェネートを原料とするホウ酸塩過塩基性(超塩基性)フェネートはアルキルフェノールのアルカリ土類金属中性塩がアルカリ土類金属炭酸塩およびアルカリ土類金属ホウ酸塩によって過塩基化されたものであり、油中に存在するときは、アルカリ土類金属炭酸塩およびアルカリ土類金属ホウ酸塩の混合物がアルキルフェノールのアルカリ土類金属塩によって油中に分散された分散体構造を有する。

【0037】アルキルフェノールのアルキル基の具体例としてはヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル

基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、ドコシル基、トリコシル基、テトラコシル基、ペンタコシル基、ヘキサコシル基、ヘプタコシル基、オクタコシル基、ノナコシル基、トリアコンチル基、ヘントリアコンチル基、ドトリアコンチル基、トリトリアコンチル基、テトラトリアコンチル基、ペンタトリアコンチル基、ヘキサトリアコンチル基、ヘプタトリアコンチル基、オクタトリアコンチル基、ノナトリアコンチル基、デトラコシル基、ヘンテトラコシル基、ドテトラコシル基、トリテトラコシル基、テトラテトラコシル基、ペンタテトラコシル基、ヘキサテトラコシル基、ヘプタテトラコシル基、オクタテトラコシル基、ノナテトラコシル基およびペンタコシル基が挙げられ、これらの中でもドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、ドコシル基、トリコシル基、テトラコシル基、ペンタコシル基、ヘキサコシル基、ヘプタコシル基、オクタコシル基、ノナコシル基、トリアコンチル基、ヘントリアコンチル基、ドトリアコンチル基、トリトリアコンチル基、テトラトリアコンチル基、ペンタトリアコンチル基、ヘキサトリアコンチル基、ヘプタトリアコンチル基、オクタトリアコンチル基、ノナトリアコンチル基およびテトラコシル基が好ましい。

【0038】本発明のディーゼルエンジン用潤滑油組成物における成分(3)の含有量は、潤滑油組成物全量を基準として、アルカリ土類金属濃度換算で0.05質量%以上、好ましくは0.1質量%以上であり、かつ2質量%以下、好ましくは1.5質量%以下であることが望ましい。成分(3)の含有量を潤滑油組成物全量を基準として、アルカリ土類金属濃度換算で0.05質量%以上とすることによって、充分な耐熱性を得ることができ、また成分(3)の含有量を潤滑油組成物全量を基準として、アルカリ土類金属濃度換算で1.5質量%以下とすることによって、充分な酸化安定性および清浄性が得られるため、それぞれ好ましい。

【0039】本発明のディーゼルエンジン用潤滑油組成物における成分(1)、成分(2)および所望により成分(3)を合わせた好適な含有量は、ディーゼルエンジンで使用する燃料の質、特に硫黄分や無機炭素成分により異なるが、成分(1)、成分(2)および所望により成分(3)を合わせた含有量が潤滑油組成物全量を基準として、アルカリ土類金属濃度換算で0.2質量%以上、好ましくは0.3質量%以上であり、かつ6質量%以下、好ましくは4質量%以下であることが望ましい。合計含有量を潤滑油組成物全量を基準として、アルカリ土類金属濃度換算で0.2質量%以上とすることによ

(7)

特開平11-80771

11

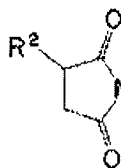
て、酸腐食度耗やシリンダーやピストンへのカーボンの付着を防止することができる。また、合計含有量を潤滑油組成物全量を基準として、アルカリ土類金属濃度換算で6質量%以下とすることによって、潤滑油中に含まれる金属成分の燃焼による生成物のシリンダヘッドやピストンヘッドへの堆積を回避することができる。

【0040】本発明のディーゼルエンジン用潤滑油組成物は成分(1)、成分(2)および所望により成分

(3)のみでも十分な清浄性を有するものであるが、さらにアルケニルとはく酸イミドを含有することによ

て、高温に於ける清浄性をさらに高めることができる。

【0041】本発明でいうアルケニルとはく酸イミドとしては、以下の一般式(1)で表されるモノイミド、以下の一般式(2)で表されるビスイミド、あるいはこれらをカルボン酸またはホウ素化合物で変成したものが挙げられる。ここでいうカルボン酸としては蟻酸、酢酸、プロパン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ウンデカン*



【0044】式中、R²、R³およびR⁴は同一でも異なってもよく、数平均分子量500~5000、好ましくは900~3500のアルキル基又はアルケニル基、好ましくはポリブチル基などのポリアルケニル基やエチレン-プロピレン共重合体基を、aおよびbは個

【0045】本発明のディーゼルエンジン用潤滑油組成物にアルケニルとはく酸イミドを添加する場合の含有量は、潤滑油組成物全量を基準として、窒素濃度換算で0.005質量%以上、好ましくは0.01質量%以上であり、かつ0.2質量%以下、好ましくは0.1質量%以下であることが望ましい。

【0046】本発明のディーゼルエンジン用潤滑油組成物は成分(1)、成分(2)および所望により成分(3)のみでも十分な錆止め性能を有するものであるが、さらにアルケニルコハク酸エステルやソルビタンアルキルエステルなどのエステルおよび/またはポリエーテルを含有することによって錆止め性能をさらに高めることができる。

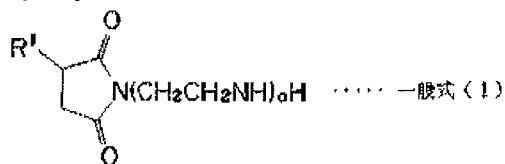
【0047】ここでいうアルケニルコハク酸エステルと

12

*酸、ドデカン酸、トリデカン酸、テトラデカン酸、ペンタデカン酸、ヘキサデカン酸、ヘプタデカン酸等の炭素数1~18のカルボン酸、好ましくは酢酸、プロパン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸およびヘプタン酸の炭素数2~7のカルボン酸が挙げられる。またホウ素化合物としてはホウ酸、ホウ酸無水物、ハロゲン化ホウ素、ホウ酸エステル、ホウ酸アミド、酸化ホウ素等が挙げられる。

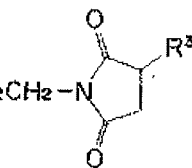
【0042】

10 【化1】



【0043】

【化2】

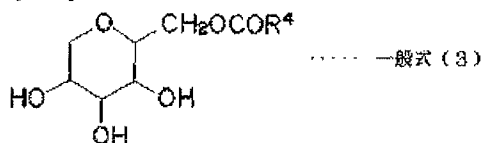


…… 一般式(2)

しては、無水マレイン酸に数平均分子量500~2000のポリオレフィンを反応させて合成したアルケニルコハク酸、例えばポリブテンを反応させて合成したポリブチルコハク酸に、ペンタエリスリトール等の多価アルコールやエチレンオキシド、プロピレンオキシドなどのオリゴメリゼーションで合成されるポリアルキレングリコールを反応させて得られるエステルで、モノまたはジ置換体がある。またソルビタンアルキルエステルとしては以下の一般式(3)で表されるものが挙げられる。

【0048】

【化3】



…… 一般式(3)

【0049】式中、R⁴は炭素数12~18のアルキル基であり、具体的にはドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基が挙げられる。

【0050】ポリエーテルの具体例としては、ポリアルキレングリコール単位を分子構造中に含む化合物が挙げられ、具体的にはポリオキシエチレングリコールモノア

(8)

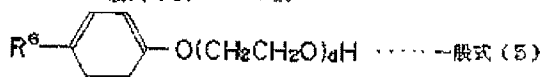
特開平11-80771

13

ルキルエーテル、ポリオキシエチレングリコールモノアリールエーテル、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロック共重合体、アルキレンジアミンのポリオキシアルキレン付加物およびポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステルが挙げられる。ここでいうポリオキシエチレングリコールモノアルキルエーテルとしては以下の一般式(4)で表されるものが挙げられる。

【0051】

【化4】

$$R^5O(CH_2CH_2O)_cH \quad \cdots \cdots \text{一般式(4)} \quad *10$$


【0054】式中、 R^6 は炭素数9~12のアルキル基であり、具体的にはノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基が挙げられ、 d は2~10、好ましくは3~7の整数である。またポリオキシエチレン-ポリオキ

14

*【0052】式中、 R^7 は炭素数12~18のアルキル基であり、具体的にはドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基が挙げられ、 c は2~10、好ましくは3~7の整数である。またポリオキシエチレングリコールモノアリールエーテルとしては以下の一般式(5)で表されるものが挙げられる。

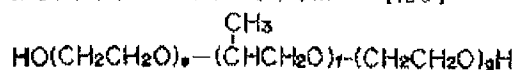
【0053】

【化5】

※キシプロピレンブロック共重合体としては以下の一般式(6)で表されるものが挙げられる。

【0055】

【化6】



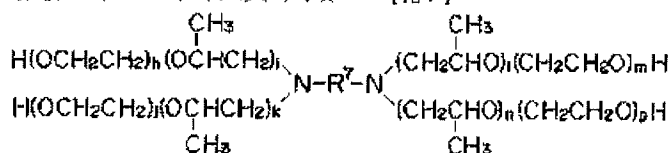
..... 一般式(6)

【0056】式中、 e は2~10の整数を、 f は5~50、好ましくは15~40の整数を、 g は2~10の整数をそれぞれ表し、 $e+f+g$ は20~70、好ましくは15~60である。またアルキレンジアミンのポリオキ

★キシアルキレン付加物としては以下の一般式(7)で表されるものが挙げられる。

【0057】

【化7】



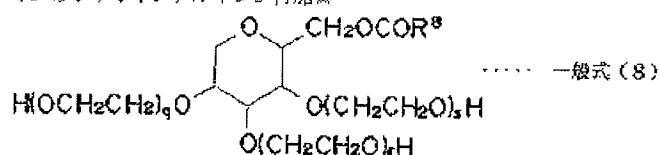
..... 一般式(7)

【0058】式中、 R^7 は炭素数2または3のアルキレン基であり、エチレン基またはプロピレン基が挙げられ、特にエチレン基が好ましい。また、 h 、 i 、 j 、 k 、 l 、 m 、 n および p はそれぞれ同一であっても異なってもよく、10~20の整数を表す。また、 $h+i+j+k+l+m$ および $n+p$ はそれぞれ30以下である。アルキレンジアミンのポリオキシアルキレン付加物

☆物は数平均分子量1000~6000、好ましくは1500~4000であることが望ましい。またポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステルとしては以下の一般式(8)で表されるものが挙げられる。

【0059】

【化8】



..... 一般式(8)

【0060】式中、 R^8 は炭素数12~18のアルキル基であり、具体的にはドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基が挙げられる。また q 、 r および s はそれぞれ2~20の整数を表す。

【0061】本発明のディーゼルエンジン用潤滑油組成物にエステルおよび/またはポリエーテルを添加する場合の含有量は、潤滑油組成物全量を基準として、0.05質量%以上、好ましくは0.1質量%以上であり、かつ1質量%以下、好ましくは0.5質量%以下であるこ

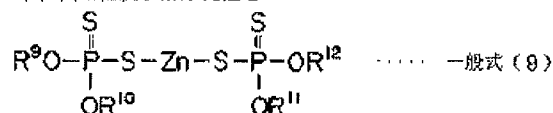
50

(9) 特開平 11-80771

15

とが望ましい。

【0062】本発明のディーゼルエンジン用潤滑油組成物は成分(1)、成分(2)および所望により成分(3)のみでも十分な酸化安定性及び耐摩耗性を有するものであるが、さらにジハイドロカルビルジチオリン酸亜鉛を含有することによって酸化安定性及び耐摩耗性を*



【0064】式中、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} および R^{12} は、別個に、炭素数1～18の炭化水素基を示している。この R^9 、 R^{10} 、 R^{11} および R^{12} で表される炭化水素基としては、具体的には例えば、別個に、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、直鎖または分枝のペンチル基、直鎖または分枝のヘキシル基、直鎖または分枝のヘプチル基、直鎖または分枝のオクチル基、直鎖または分枝のノニル基、直鎖または分枝のデシル基、直鎖または分枝のウンデシル基、直鎖または分枝のドデシル基、直鎖または分枝のトリデシル基、直鎖または分枝のテトラデシル基、直鎖または分枝のペンタデシル基、直鎖または分枝のヘキサデシル基、直鎖または分枝のヘプタデシル基、直鎖または分枝のオクタデシル基などの炭素数1～18のアルキル基；直鎖または分枝のブテニル基、直鎖または分枝のペンテニル基、直鎖または分枝のヘキセニル基、直鎖または分枝のヘプテニル基、直鎖または分枝のオクテニル基、直鎖または分枝のノネニル基、直鎖または分枝のデセニル基、直鎖または分枝のウンデセニル基、直鎖または分枝のドデセニル基、直鎖または分枝のトリデセニル基、直鎖または分枝のテトラデセニル基、直鎖または分枝のペンタデセニル基、直鎖または分枝のヘキサデセニル基、直鎖または分枝のヘプタデセニル基、直鎖または分枝のオクタデセニル基などの炭素数4～18のアルケニル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基などの炭素数5～7のシクロアルキル基；メチルシクロペンチル基、ジメチルシクロペンチル基（全ての構造異性体を含む）、メチルエチルシクロペンチル基（全ての構造異性体を含む）、ジエチルシクロペンチル基（全ての構造異性体を含む）、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基（全ての構造異性体を含む）、メチルエチルシクロヘキシル基（全ての構造異性体を含む）、ジエチルシクロヘキシル基（全ての構造異性体を含む）、メチルシクロヘプチル基、ジメチルシクロヘプチル基（全ての構造異性体を含む）、メチルエチルシクロヘプチル基（全ての構造異性体を含む）、ジエチルシクロヘプチル基（全ての構造異性体を含む）などの炭素数6～11のアルキルシクロアルキル基；フェニル基、ナフチル基などのアリール基；トリル基（全ての構造異性体を含む）、キシリル基（全ての構造異性体を含む）、エチルフェニル基（全ての構造異性体を含む）、直鎖または分枝のプロピルフェニル基（全ての構造異性体を含む）、直鎖または分枝のブチルフェニル基（全ての構造異性体を含む）、直鎖または分枝のペンチルフェニル基（全ての構造異性体を含む）、直鎖または分枝のヘキシルフェニル基（全ての構造異性体を含む）、直鎖または分枝のヘプチルフェニル基（全ての構造異性体を含む）、直鎖または分枝のオクチルフェニル基（全ての構造異性体を含む）、直鎖または分枝のノニルフェニル基（全ての構造異性体を含む）、直鎖または分枝のデシルフェニル基（全ての構造異性体を含む）、直鎖または分枝のウンデシルフェニル基（全ての構造異性体を含む）、直鎖または分枝のドデシルフェニル基（全ての構造異性体を含む）などの炭素数7～18の各アルキルアリール基；ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基（プロピル基の異性体を含む）、フェニルブチル基（ブチル基の異性体を含む）、フェニルペンチル基（ペンチル基の異性体を含む）、フェニルヘキシル基（ヘキシル基の異性体を含む）などの炭素数7～12の各アリールアルキル基などが挙げられる。

16

*さらに高めることができる。本発明でいうジハイドロカルビルジチオリン酸亜鉛とは、下記の一般式(9)で表される化合物である。

【0063】

【化9】

【0065】なお、上記のアルキル基やアルケニル基は、酸素に結合する部分の炭素原子が第1級炭素である、いわゆるプライマリーのアルキル基やアルケニル基でもよく、当該炭素原子が第2級である、いわゆるセカンダリーのアルキル基やアルケニル基でもよく、さらに当該炭素原子が第3級である、いわゆるターシャリーのアルキル基やアルケニル基でもよい。

【0066】これらの中でも、特に、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} および R^{12} で表される炭化水素基としては、摩擦低減性及び摩耗防止性に優れる点から、別個に、直鎖状または分枝状の、炭素数1～18のアルキル基が好ましい。

【0067】また本発明においては、ジハイドロカルビルジチオリン酸亜鉛として、一般式(9)で表される異なる構造を有する2種以上のジハイドロカルビルジチオリン酸亜鉛の、任意の混合割合を用いることもできるのは当然のことである。

【0068】ジハイドロカルビルジチオリン酸亜鉛とし

(10)

17

て特に好ましいものとしては、具体的には例えば、ジイソプロピルジチオリン酸亜鉛、ジイソブチルジチオリン酸亜鉛、ジsec-ブチルジチオリン酸亜鉛、ジsec-ペンチルジチオリン酸亜鉛、ジn-ヘキシルジチオリン酸亜鉛、ジsec-ヘキシルジチオリン酸亜鉛、ジn-オクチルジチオリン酸亜鉛、ジ2-エチルヘキシルジチオリン酸亜鉛、ジn-デシルジチオリン酸亜鉛、ジn-ドデシルジチオリン酸亜鉛、ジイソトリデシルジチオリン酸亜鉛、およびこれらの混合物などを挙げることができる。

【0069】本発明のディーゼルエンジン用潤滑油組成物にジハイドロカルビルジチオリン酸亜鉛を添加する場合の含有量は、潤滑油組成物全量を基準として、リン濃度換算で0.01質量%以上、好ましくは0.02質量%以上であり、かつ0.2質量%以下、好ましくは0.15質量%以下であることが望ましい。

【0070】本発明のディーゼルエンジン用潤滑油組成物は成分(1)、成分(2)および所望により成分

(3)のみでも十分な酸化安定性および耐摩耗性を有するものであるが、さらにアルケニルおよび酸イミドを潤滑油組成物全量を基準として窒素濃度換算で0.005〜0.2質量%、エステルおよび/またはポリエーテルを潤滑油組成物全量を基準として0.05〜1質量%、ならびにジハイドロカルビルジチオリン酸亜鉛をリン濃度換算で0.01〜0.2質量%含有することによって、高温清浄性、錆止め性、酸化安定性、耐摩耗性をさらに高めることができる。

【0071】本発明のディーゼルエンジン用潤滑油組成物は、それ自体でもディーゼルエンジン油として優れた性能を備え、特に耐摩耗性能は長時間維持されるが、これらの各種の性能をさらに高める目的で、前述した以外の公知の潤滑油添加剤を単独で、または数種類組み合わせた形で、本発明のディーゼルエンジン用潤滑油組成物に配合することができる。配合することができる公知の潤滑油添加剤の具体例としては例えば、酸化防止剤、粘度指数向上剤、摩耗防止剤、摩擦低減剤等のディーゼルエンジン油性能を付与するのに効果的な添加剤が挙げられる。

【0072】酸化防止剤としてはフェノール系および芳香族アミン系の酸化防止剤が挙げられ、具体例としては、4,4-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ビス(2-メチル6-tert-ブチルフェノール)、2,2-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-イソプロピリデンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2,2-メチレンビス(4-メチル-6-ノニルフェノール)、2,2-イソブチリデンビス(4,6-ジメチルフェノール)、

特開平11-80771

18

2,2-メチレンビス(4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール)、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、2,6-ジ-tert-α-ジメチルアミノ-p-クレゾール、2,6-ジ-tert-ブチル(N,N-ジメチルアミノメチルフェノール)、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-チオビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルベンジル)スルフィド、ビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)スルフィド、2,2'-ジチオエチレンビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェノール)プロピオネート]、トリデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートなどを挙げることができる。

【0073】また、芳香族アミン系酸化防止剤の具体例としては、フェニル-α-ナフチルアミン、アルキルフェニル-α-ナフチルアミン、ジアルキルジフェニルアミン、N,N-ジフェニル-p-フェニレンジアミンなどを挙げることができる。上記のこれらの化合物は単独使用は勿論、混合して使用することができる。

【0074】粘度指数向上剤の具体例としては、ポリメタアクリレート、ポリイソブチレン、エチレン-プロピレン系共重合体、スチレン-ジエン共重合体等を挙げることができ、これら化合物は必要に応じて、単独は勿論、混合して配合することができる。

【0075】摩耗防止剤としては有機リン酸エステル、有機亜リン酸エステル、脂肪酸、脂肪酸エステル等が挙げられる。摩擦低減剤としてはモリブデンジチオホスフェート、モリブデンチオカーバメート等が挙げられる。

【0076】本発明のディーゼルエンジン用潤滑油組成物は、陸上用ディーゼルエンジンおよび船舶用ディーゼルエンジンなどの潤滑油として好ましく使用することができる。

【0077】

【実施例】以下、本発明の内容を実施例および比較例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらによりなら限定されるものではない。実施例および比較例に用いたディーゼルエンジン油の性能を以下に示す性能評価試験によって評価した。

【0078】(シエル高遠四球摩耗試験)供試油の耐荷重性能は、ASTM D417-82(シエル高遠四球摩耗試験)に準拠し、室温、1800rpm、30分間、の条件で、荷重を5kgf刻みで増加させ、各荷重

(11)

特開平11-80771

19

20

においての摩耗径、および焼き付き時点の荷重を測定し、評価した。なお、摩耗径については50kgf荷重時の測定値を表に示した。試験機としては神鋼造機(株)製のnew model高速四球形摩擦試験機を用いた。

【0079】(ホットチューブ試験)供試油の高温清浄性能は、小松製作所式ホットチューブ試験「HT-201」で評価した。具体的には、軟質ガラス製チューブ(内径2mm、外径4mm、長さ300mm)を純アルミニウム製の熱ブロックで所定温度(330℃)に加熱し、このチューブに試料油0.31mL/h、空気量10mL/minを連続16時間送入する。試験終了後、チューブを石油エーテルで洗浄し、内壁の汚れから評点を求める。評点は無色透明(汚れなし)を10点、黒色不透明を0点とし、この間を11段階に区分して、高温清浄性を評価した。

【0080】(パネルコーキング試験)供試油の耐熱性は、メイテック社製四連式装置(25B19-4型)を用いて行った。具体的には、日本テストパネル工業

(株)製テストピース(アルミウム版サンドブラスト*20

*仕上げ、3.4φ、6.1×37.1×87.6mm)を用い、パネル温度325℃、油温100℃で、スプラッシュ時間15秒、停止時間45秒のサイクルで24時間試験した。試験終了後、パネルを石油エーテルで洗浄、脱油し、乾燥後、付着したコーキング物を秤量し、その重量で評価した。

【0081】(酸化安定性試験)供試油の酸化安定性は、内燃機関用潤滑油酸化安定度試験(Indiana Stirring Oxidation Test, JIS K 2514-3.1、以下、ISOTと略す)に準拠して行い、試料油250mL、触媒に銅板(厚さ0.5mm、25.5×56.0mm)と鉄板(厚さ0.6mm、25.0×134.8mm)を用い、温度165.5℃で72時間試験した後、試験油の粘度増加率および短基価残存率を測定し、評価した。

【0082】(実施例1~8)表1および表2に組成を示した実施例1~8のディーゼルエンジン油の性能評価結果を表1および表2に示す。

【0083】

【表1】

			実 施 例							
			1	2	3	4	5	6	7	8
添加量 (質量%)	成分 (1)	Ca99.999-TBN170(3.0) *1	0.852	0.852	0.612	0.612	0.612	0.612		0.612
	成分 (2)	Ca99.999-TBN230(3.8) *2	0.194	—	—	0.172	—	—		0.172
		Ca99.999-TBN253(5.4) *3	—	—	—	—	—	0.181		—
		Ca99.999-TBN280(8.0) *4	—	—	0.180	—	—	—		—
		Ca99.999-TBN150 *5	—	0.185	—	—	0.185	—		—
	成分 (3)	Ca99.999-TBN260 *6	—	—	0.339	0.339	0.339	0.339	実施例 4の組成物を ISOTに より劣 化させた組成 物	0.339
添加剤	コハク酸イミド *7	—	—	—	—	—	—	0.03		
	ポリエーテル *8	—	—	—	—	—	—	0.2		
	ZDTP *9							0.03		
基 油	鉱油 A *10	51.5	53.1	58.7	60.8	58.2	61.5	58.0		
	鉱油 B *11	21.9	23.1	25.4	23.0	23.4	22.8	23.0		
基油粘度@100℃ (mm ² /s)			12.71	12.90	13.08	12.90	12.89	12.68		12.83
組成物の全塩基価(NEI0 ₄)(mgKOH/g)			29.8	29.3	30.1	32.7	32.2	32.8	16.9	32.5
組成物の動粘度@100℃ (mm ² /s)			14.46	14.33	14.65	14.89	14.30	14.83	15.78	14.98
シムル高速四球摩擦試験	摩耗径(mm)		0.40	0.43	0.36	0.38	0.36	0.30	0.62	0.31
	焼付き荷重(kgf)		75	75	80	80	80	80	75	85
ホットチューブ試験：評点			8.0	9.5	8.5	8.5	9.0	8.5	5.5	8.5
パネルコーキング試験：コーキング物重量 (mg)			132.0	91.7	101.2	68.5	87.5	95.3	186.8	63.5
ISOT	粘度(100℃)増加率(%)		6.5	6.1	8.9	8.5	8.2	9.2		9.5
	短基価(NEI)残存率(%)		55.3	56.6	54.1	55.8	56.0	55.0		55.8

【0084】

【表2】(表1の続き)

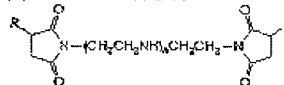
(12)

特開平 11-80771

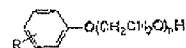
21

22

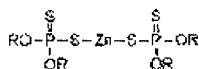
- *1 炭素数14～22の α -オレフィンから誘導される珪素基を有するCaの塩、珪素基が炭酸カルシウムで過塩基化された、炭酸カルシウム過塩基性カルシウムサリレート。全塩基価（JIS K 2501、過塩基酸法）170mgKOH/g、金属比3.8。
添加量はCa換算濃度。
- *2 炭素数14～22の α -オレフィンから誘導される珪素基を有するCaの塩、珪素基が炭酸カルシウムで過塩基化された、炭酸カルシウム過塩基性カルシウムサリレート。全塩基価（JIS K 2501、過塩基酸法）230mgKOH/g、金属比3.8。
添加量はCa換算濃度。
- *3 炭素数14～22の α -オレフィンから誘導される珪素基を有するCaの塩、珪素基が炭酸カルシウムで過塩基化された、炭酸カルシウム過塩基性カルシウムサリレート。全塩基価（JIS K 2501、過塩基酸法）255mgKOH/g、金属比3.4。
添加量はCa換算濃度。
- *4 炭素数14～22の α -オレフィンから誘導される珪素基を有するCaの塩、珪素基が炭酸カルシウムで過塩基化された、炭酸カルシウム過塩基性カルシウムサリレート。全塩基価（JIS K 2501、過塩基酸法）260mgKOH/g、金属比3.6。
添加量はCa換算濃度。
- *5 炭素数15～30の脂肪酸（カルボン酸）酸より誘導されたCa塩が炭酸カルシウムで過塩基化された、炭酸カルシウム過塩基性カルシウムサリレート。全塩基価（JIS K 2501、過塩基酸法）260mgKOH/g。添加量はCa換算濃度。
- *6 炭素数12～40の珪素基を有する珪素基から誘導されたCa塩（珪素基が珪素化合物を含有する。）が炭酸カルシウムで過塩基化された、炭酸カルシウム過塩基性カルシウムサリレート。全塩基価（JIS K 2501、過塩基酸法）260mgKOH/g。
添加量はCa換算濃度。
- *7 次式で表されるカルボン酸エステル。窒素濃度1.7質量%。添加量は窒素換算濃度。式中、Rは数平均分子重1306のポリシリコン基、nは2～5を示す。



- *8 次式で表されるポリorganosiloxane系珪素基カルシウム塩。式中、Rは炭素数9～12の珪素基、nは3～7を示す。



- *9 次式で表されるポリorganosiloxane系珪素基カルシウム塩。濃度7.3質量%。添加量は珪素換算濃度。式中、Rは2-エチルヘキシルを示す。



- *10 100℃における動粘度10.62mm²/s、粘度指数100の溶剤精製鉱油。
- *11 100℃における動粘度21.73mm²/s、粘度指数95の溶剤精製鉱油。

【0085】表1および表2から、実施例1～8のディーゼルエンジン油は、シェル高速四球摩耗試験における耐摩耗性能の評価において優れた性能を有しているだけでなく、パネルコーキング試験における耐熱性、ホットチューブ試験における高温清浄性および酸化安定性試験（ISOT）における酸化安定性、いずれの評価においても優れた性能を有していることが分かる。つまり、本発明のディーゼルエンジン油組成物は、耐摩耗性能に優れているだけでなく、酸化安定性、耐熱性および清浄性にも優れ、高負荷で、長時間連続運転されるディーゼルエンジンを、安定した状態で稼働させ得るものである。この様な本発明の効果は、特定の全塩基価を有する各アルカリ土類金属系清浄剤を特定の割合で組み合わせることにより発現する相乗効果により、初めて実現できたものである。このことを以下に、比較例によって説明する。

【0086】（比較例1）成分（1）を添加しないこと以外は実施例1と同様な潤滑油組成物を調製し、これに

ついてシェル高速四球摩耗試験を行った。この際、組成物の動粘度を実施例1と同等にするため、鉱油Aと鉱油Bの配合割合を調節し、また、組成物の全塩基価を実施例1と同等にするため、全塩基価230（金属比3.8）の過塩基性カルシウムサリシレートで調節した。結果を表3および表4に示す。シェル高速四球摩耗試験でみた耐摩耗性能は、摩耗痕径が1.88mm、焼き付き荷重は65kgfで、実施例1の供試油の耐摩耗性能を大幅に下回ることが分かる。また、パネルコーキング試験における耐熱性、ホットチューブ試験における高温清浄性および酸化安定性試験（ISOT）でみた酸化安定性（粘度増加抑制力および塩基価維持性）、いずれの性能も実施例1の供試油の性能を下回り、とくに、高温清浄性と酸化安定性が大幅に下回ることが分かる。

【0087】（比較例2）成分（2）を添加しないこと以外は実施例1および実施例2と同様な潤滑油組成物を調製し、これについてシェル高速四球摩耗試験を行った。この際、組成物の動粘度を実施例1および2と同等

(13)

23

にするため、鉱油Aと鉱油Bの配合割合を調節し、また、組成物の全塩基価を実施例1および2と同等にするため、全塩基価170（金属比3.0）の過塩基性カルシウムサリシレートで調整した。結果を表3および表4に示す。シェル高速四球摩耗試験でみた耐摩耗性能は、摩耗痕径は0.52mm、焼き付き荷重は65kgfで、実施例1および実施例2の供試油の耐摩耗性能を下回ることが分かる。また、パネルクーキング試験における耐熱性、ホットチューブ試験における高温清浄性および酸化安定性試験（ISOT）でみた酸化安定性（粘度増加抑制力および塩基価維持性）、いずれの性能も実施例1および実施例2の供試油の性能を下回り、とくに、高温清浄性と耐熱性が大幅に下回ることが分かる。

【0088】（比較例3）成分（1）を添加しないこと以外は実施例3と同様な潤滑油組成物を調製し、これについてシェル高速四球摩耗試験を行った。この際、組成物の動粘度を実施例3と同等にするため、鉱油Aと鉱油Bの配合割合を調節し、また、組成物の全塩基価を実施例3と同等にするため、全塩基価280（金属比8.0）の過塩基性カルシウムサリシレートで調整した。結果を表3および表4に示す。シェル高速四球摩耗試験でみた耐摩耗性能は、摩耗痕径は0.58mmと大きく、焼き付き荷重は70kgfと低く、実施例3の供試油の耐摩耗性能を大幅に下回ることが分かる。すなわち、本発明の特徴の一つである優れた耐摩耗性能は、金属系清浄剤として、全塩基価280（金属比8.0）の過塩基性カルシウムサリシレートと塩基価260の過塩基性カルシウムフェネート併用のディーゼルエンジン油では認められず、金属系清浄剤として、全塩基価170（金属比3.0）の過塩基性カルシウムサリシレートを

【0089】（比較例4）成分（2）を添加しないこと以外は実施例3、4、5および6と同様な潤滑油組成物を調製し、これについてシェル高速四球摩耗試験を行った。この際、組成物の動粘度を実施例3、4、5および6と同等にするため、鉱油Aと鉱油Bの配合割合を調節し、また、組成物の全塩基価を実施例3、4、5および6と同等にするため、全塩基価170（金属比3.0）の過塩基性カルシウムサリシレートで調整した。結果を表3および表4に示す。シェル高速四球摩耗試験でみた耐摩耗性能は、摩耗痕径は1.98mmと大きく、焼き付き荷重は70kgfと低く、実施例3、4、5および6の供試油の耐摩耗性能を大幅に下回り、かつ、酸化安定性試験（ISOT）でみた酸化安定性やパネルクーキング試験でみた耐熱性も下回ることが分かる。すなわち、成分（2）である全塩基価230（金属比3.8）、253（金属比5.4）および280（金属比8.0）の過塩基性カルシウムサリシレートや全塩基価150の過塩基性カルシウムスルホネートを添加するこ

特開平11-80771

24

とにより、耐摩耗性、耐熱性、高温清浄性および酸化安定性を向上させ、とくに耐摩耗性を大幅に向上させることができることが分かる。

【0090】（比較例5）成分（2）を添加しないこと以外は実施例4と同様な潤滑油組成物である比較例4の潤滑油組成物について上記のISOT試験を行って劣化させた試験油について、シェル高速四球摩耗試験を行った。結果を表3および表4に示す。シェル高速四球摩耗試験でみた耐摩耗性能は、摩耗痕径、焼き付き荷重と

も、実施例4と同様な潤滑油組成物のISOT試験油である実施例7の供試油の耐摩耗性能を大幅に下回ることが分かる。また、ISOT試験前後の耐摩耗性能の比較に関しても、実施例7では、実施例4に対して摩耗痕径が6.9%増加し、焼き付き荷重が6.2%低下したに對し、比較例5では比較例4に対して摩耗痕径は15.8%増加し、焼き付き荷重が21.4%低下しており、酸化劣化した供試油の耐摩耗性能の低下率が大きいことを示しており、また、耐熱性や高温清浄性も同様の傾向を示している。すなわち、比較例4の供試油は、耐摩耗性能、耐熱性および高温清浄性の持続性においても実施例4の供試油の性能を大幅に下回ることが分かる。

【0091】（比較例6）成分（1）を添加しないこと以外は実施例6と同様な潤滑油組成物を調製し、これについてシェル高速四球摩耗試験を行った。この際、組成物の動粘度を実施例6と同等にするため、鉱油Aと鉱油Bの配合割合を調節し、また、組成物の全塩基価を実施例6と同等にするため、全塩基価253（金属比5.4）の過塩基性カルシウムサリシレートで調整した。結果を表3および表4に示す。シェル高速四球摩耗試験でみた耐摩耗性能は、摩耗痕径、焼き付き荷重とも、実施例6の供試油の耐摩耗性能を大幅に下回ることが分かる。また、耐熱性、高温清浄性および酸化安定性も同様に性能は低下傾向を示している。すなわち、本発明の特徴の一つである優れた耐摩耗性能等は、金属系清浄剤として、全塩基価253（金属比5.4）の過塩基性カルシウムサリシレートと塩基価260の過塩基性カルシウムフェネート併用のディーゼルエンジン油では認められず、金属系清浄剤として、全塩基価170（金属比3.0）の過塩基性カルシウムサリシレートをを用いたディーゼルエンジン油で初めて発現することが分かる。

【0092】（比較例7）成分（2）を添加しないこと以外は実施例8と同様な潤滑油組成物を調製し、これについて、高温清浄性評価のためホットチューブ試験、耐熱性評価のためパネルクーキング試験および酸化安定性評価のためISOTを行った。この際、組成物の動粘度を実施例8と同等にするため、鉱油Aと鉱油Bの配合割合を調節し、また、組成物の全塩基価を実施例8と同等にするため、全塩基価170（金属比3.0）の過塩基性カルシウムサリシレートで調整した。結果を表3および表4に示す。ホットチューブ試験、パネルクーキ

(14)

特開平11-80771

25

26

ング試験およびISO-Tでみた高温清浄性、耐熱性および酸化安定性、いずれの性能も、実施例8の供試油を下回ることが分かる。すなわち、コハク酸イミド、鎮止め剤およびZOTPを添加した系においても、全塩基価230（金属比3.8）の過塩基性カルシウムサリシレート（添加により、本発明の特徴である高温清浄性、酸化安定性、耐熱性等の各種性能の向上効果は何ら損なわれることなく、発現することが分かる。

【0093】各比較例から分かるように、本発明において*

＊では、特定の全塩基価を有する各アルカリ土類金属系清浄剤を特定の割合で組み合わせることが肝要であり、このような構成を有することによってのみ、相乗効果が発現し、耐摩耗性、耐熱性、高温清浄性に優れたディーゼルエンジン用潤滑油組成物を得ることができたものであり、添加量が本発明の範囲から外れると優れたディーゼルエンジン用潤滑油組成物は得られないものである。

【0094】

【表3】

			比較例						
			1	2	3	4	5	6	7
添加量 (質量%)	成分(1)	Ca7999-TBN170(8.9) *1	—	1.074	—	0.816	比較例 4の組成物を ISO-Tにより劣化させた組成物	—	0.816
	成分(2)	Ca7999-TBN230(8.8) *2	1.053	—	—	—		—	—
		Ca7999-TBN253(5.4) *3	—	—	—	—		1.098	—
		Ca7999-TBN280(8.0) *4	—	—	0.710	—		—	—
		Ca7999-TBN150 *5	—	—	—	—		—	—
	成分(3)	Ca713-TBN260 *6	—	—	0.339	0.339		0.339	0.339
	添加剤	コハク酸イミド *7	—	—	—	—		—	0.03
ポリエーテル *8		—	—	—	—	—	0.2		
基油	ZOTP *9	—	—	—	—	—	0.03		
	鉱油A *10	63.5	59.3	65.2	59.7	63.1	56.9		
	鉱油B *11	23.5	23.1	24.1	22.8	23.6	22.8		
基油粘度@100℃ (mm ² /s)			12.77	12.85	12.77	12.86	12.78	12.91	
組成物の全塩基価(EQ10 ₄)(mgKOH/g)			30.0	30.4	30.1	33.1	16.48	31.2	32.7
組成物の動粘度@100℃ (mm ² /s)			14.80	14.48	14.52	14.83	15.72	14.75	14.80
シェル高速四球摩耗試験	摩耗直径(mm)		1.88	0.52	0.58	1.98	2.20	0.52	0.70
	焼付荷重(kgf)		65	65	70	70	55	65	75
ホットチューブ試験：評点			5.5	7.5	6.5	8.0	4.0	7.0	8.6
ロキコキ試験：ロキ物重量(mg)			152.0	177.3	169.3	137.4	220.5	141.3	125.4
ISO-T	粘度(100℃)増加率(%)		44.1	8.5	29.5	12.1	9.2	7.0	
	塩基価(HCl)残存率(%)		29.4	53.4	31.7	49.8	49.5	52.4	

【0095】

【表4】(表3の続き)

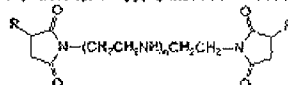
(15)

特開平 1 1 - 8 0 7 7 1

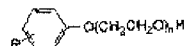
27

28

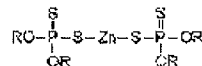
- ※1 炭素数14～22の α -ケトリンから誘導される700kDaを有するCaのEDTA型複合物が炭酸カルシウムで過塩基化された、炭酸カルシウム過塩基性カルシウムトリート。全塩基価(JIS K 2501、過塩素酸法)170mgKOH/g、金属比3.0。
添加量はCa換算濃度。
- ※2 炭素数14～22の α -ケトリンから誘導される700kDaを有するCaのEDTA型複合物が炭酸カルシウムで過塩基化された、炭酸カルシウム過塩基性カルシウムトリート。全塩基価(JIS K 2501、過塩素酸法)230mgKOH/g、金属比3.8。
添加量はCa換算濃度。
- ※3 炭素数14～22の α -ケトリンから誘導される700kDaを有するCaのEDTA型複合物が炭酸カルシウムで過塩基化された、炭酸カルシウム過塩基性カルシウムトリート。全塩基価(JIS K 2501、過塩素酸法)258mgKOH/g、金属比5.4。
添加量はCa換算濃度。
- ※4 炭素数14～22の α -ケトリンから誘導される700kDaを有するCaのEDTA型複合物が炭酸カルシウムで過塩基化された、炭酸カルシウム過塩基性カルシウムトリート。全塩基価(JIS K 2501、過塩素酸法)280mgKOH/g、金属比8.8。
添加量はCa換算濃度。
- ※5 炭素数15～30の700kDaを有するCaより誘導されたCa2EDTA型が炭酸カルシウムで過塩基化された、炭酸カルシウム過塩基性カルシウムトリート。全塩基価(JIS K 2501、過塩素酸法)260mgKOH/g。添加量はCa換算濃度。
- ※6 炭素数12～40の700kDaを有する700kDaから誘導されたCa7EDTA型(80kDa)複合物を含有する、炭酸カルシウムで過塩基化された、炭酸カルシウム過塩基性カルシウムトリート。全塩基価(JIS K 2501、過塩素酸法)260mgKOH/g。
添加量はCa換算濃度。
- ※7 次式で表されるカル酸エステル。窒素濃度1.7 質量%。添加量は窒素換算濃度。
式中、Rは数平均分子量1300のポリビニル基、nは2～5を示す。



- *8 次式で表される利基は、 R は炭素数9~12のアルキル基、 n は3~7を示す。



- 例 次式で表される $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4$ の酸亜鉛。R¹濃度7.5 質量%, 添加量はR¹決定濃度。
式中、Rは2-1類のRを示す。



- *10 100℃における動粘度10.62mm²/s、粘度指数100の溶剤精製鉱油。
*11 100℃における動粘度21.79mm²/s、粘度指数95の溶剤精製鉱油。

[0096]

【発明の効果】本発明のディーゼルエンジン用潤滑油組成物は、特定の全塩基価を有する各アルカリ土類金属系清浄剤を特定の割合で組み合わせることにより発現する*

* 相乗効果により、**耐磨耗性**、**耐熱性**および**清浄性**を大幅に向上させたものであり、高負荷で、長時間連続運転されるディーゼルエンジンを、安定した状態で稼働させ得るものである。

フロントページの続き

(51) Int, Cl, °

總記帳

15

C10N 30:04
30:06
30:08
30:10
40:25